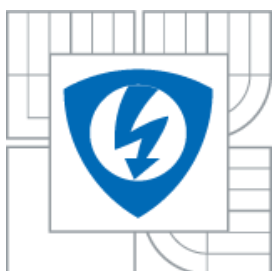




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKACNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

KAPALNÉ ELEKTROLYTY SE SNÍŽENOU HOŘLAVOSTÍ

LIQUID ELECTROLYTES WITH LOWER FLAMMABILITY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MIROSLAV HANZELKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2011



**VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ**

**Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií**

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Miroslav Hanzelka

ID: 98529

Ročník: 3

Akademický rok: 2010/2011

NÁZEV TÉMATU:

Kapalné elektrolyty se sníženou hořlavostí

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu zabývající se aprotickými rozpouštědly. Vyberte vhodné systémy s ohledem na zvýšenou bezpečnost pro použití v lithno-iontových akumulátorech.

Připravte vybrané elektrolyty, proměřte jejich vlastnosti, jako jsou vodivost, bod vzplanutí apod. .

Pomocí kryoskopie určete body tuhnutí.

Naměřené výsledky vyhodnoťte a navrhněte nejvhodnější složení elektrolytu pro použití v lithno-iontových akumulátorech.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Termín zadání: 7.2.2011

Termín odevzdání: 2.6.2011

Vedoucí práce: doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

doc. Ing. Jiří Háze, Ph.D.

Předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Bakalářská práce na téma Kapalné elektrolyty se sníženou hořlavostí pojednává o výběru vhodného složení elektrolytu s ohledem na zvýšenou bezpečnost pro použití v lithium-iontových akumulátorech. Měřenou veličinou stanovující zvýšenou bezpečnost je bod vzplanutí. Dalšími měřenými veličinami určující použitelnost elektrolytu jsou měrná vodivost, viskozita a index lomu.

Abstract

The Bachelor's thesis on subject Liquid electrolytes with lower flammability discusses about selection appropriate composition of electrolyte with consideration of higher safety for use in lithium-ion accumulators. Measured parameter determining higher safety is flash point. Next measured parameters determining usability of electrolyte are specific conductivity, viscosity and refractive index.

Klíčová slova

Kapalné elektrolyty, lithium-iontové akumulátory, sulfolan, propylenkarbonát, ethylekarbonát, dimethylkarbonát, bod vzplanutí

Keywords

Liquid electrolytes, lithium-ion rechargeable batteries, sulfolane, propylencarbonat, ethylencarbonate, dimethylcarbonate, flash point

Bibliografická citace díla

HANZELKA, M. Kapalné elektrolyty se sníženou hořlavostí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 34 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc..

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma Kapalné elektrolyty se sníženou hořlavostí jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 31. května 2011

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Marii Sedlářkové, CSc. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé bakalářské práce.

Obsah

Úvod	7
1. Rozpouštědla	8
1.1 Sulfolan	10
1.2 Propylenkarbonát	12
1.3 Ethylenkarbonát	14
1.4 Dimethylkarbonát	15
2. Měřené veličiny	16
2.1 Viskozita	16
2.2 Index lomu	18
2.3 Měrná vodivost	19
3. Lithium-iontové baterie	20
4. Praktická část	21
4.1 Měření indexu lomu	21
4.2 Měření viskozity	21
4.3 Měření bodu vzplanutí	22
4.4 Měření vodivosti	23
4.5 Výsledky měření	23
Závěr	30
Seznam použitých zdrojů	32
Seznam použitých zkratk a symbolů	34

Úvod

Elektrolyty používané v akumulátorech jsou roztoky rozpouštědel a solí. Důležitým požadavkem kladeným na tyto elektrolyty je vedle rozsahu a možnostech použitelnosti také bezpečnost. Ta je určována především bodem vzplanutí, z důvodu hořlavosti používaných rozpouštědel.

Cílem práce je nalézt optimální kombinaci rozpouštědel s vhodnými elektrickými vlastnostmi s ohledem na zvýšenou bezpečnost. Pro zajištění této vlastnosti je vybrán sulfolan, díky jeho vysoké teplotě vzplanutí s dalším rozpouštědlem.

Práce je rozdělena na teoretickou a praktickou část. V teoretické části jsou uvedeny jednotlivá rozpouštědla s jejich vlastnostmi a metodami měření těchto vlastností. V praktické části jsou pak uvedeny dosažené výsledky naměřených a vypočtených hodnot měřených veličin při měření bodu vzplanutí, viskozity, indexu lomu a měrné vodivosti.

1. Rozpouštědla

Rozpouštědlo je označení pro látku se schopností rozpouštět (rovnoměrně v sobě rozptýlit částice jiných látek) pevné i kapalné látky, přičemž vznikají homogenní směsi - roztoky.

U každého roztoku existují dvě složky: rozpouštědlo a rozpouštěná látka. Hlavním úkolem rozpouštědel je schopnost rozpustit sůl, pro vznik elektrolytu. Rozpouštědlem je nazývána každá látka, která je schopna rozpouštět jinou látku. Nejdůležitějším rozpouštědlem je voda.

Dělení rozpouštědel podle charakteru:

- pravé (aktivní) rozpouštědlo - přímo rozpouští určitou filmotvornou látku;
- nepravé (latentní) rozpouštědlo - samotné filmotvornou látku nerozpouští, ale je schopné ji rozpouštět ve směsi s pravými rozpouštědly;
- ředidlo - určeno k dodatečnému ředění nátěrových hmot před použitím. [1]

Rozpouštědla mohou být jednosložková či vícesložková. Vícesložková rozpouštědla mohou obsahovat rozpouštědla pravá, nepravá i ředidla.

Dělení rozpouštědel podle polárnosti:

- polární (např. voda, ethanol) - sloučenina není symetrická (výsledný dipólový moment molekuly není nulový), dobře rozpouští např. soli, nebo jiné polární látky
- nepolární (např. benzen, hexen, dichlormethan) - sloučenina je symetrická (výsledný dipólový moment molekuly je nulový), dobře rozpouští nepolární látky [1]

Dělení polárních rozpouštědel:

- protické - mají v sobě odštěpitelný proton (hydroxylová nebo aminoskupina), nebo v nich probíhají protolytické reakce, např. alkoholy, kapalným amoniakem, bezvodá kyselina sírová
- aprotické - k odstraňování nečistot z roztavených kovů, např. aceton, dioxan, nebo chlorid uhličitý [1]

Tab. 1: Porovnání vybraných aprotických rozpouštědel a vody [2]

Název	Vzorec	Bod tuhnutí [°C]	Bod varu [°C]	Permitivita	Viskozita [cP]	Měr. hmotnost [kg.m ⁻³]
Acetonitril	CH ₃ CN	-45,7	81,6	37,5	0,325	771,3
γ - butyrolakton	(CH ₂) ₃ OCO	-43	202	39	1,75	1125
dimethylformamid	HCON(CH ₃) ₂	-61	158	36,7	0,796	944,6
dimethoxyethan	C ₂ H ₄ (OCH ₃) ₂	-58	84	7,20	4,55	859
propylenkarbonát	C ₄ H ₆ O ₃	-49	241(rozkł.)	64,4	25,3	1190
dimethylsulfoxid	(CH ₃) ₂ SO	18,55	189	46,6	1,96	1096
Voda	H ₂ O	0	100	82	1	1000

Aprotické elektrolyty jsou tvořeny organickými rozpouštědly typu propylen karbonát, ethylen karbonát, sulfolan, ethylen karbonát a solemi jako LiClO₄, Et₄NPF₆, Bu₄NPF₆. Výhodou aprotických elektrolytů je jejich rozsah pracovního napětí (až do 4 V). Rozpouštědlo ovlivňuje rychlost mnoha SN₂ reakcí. Protická rozpouštědla, obsahující OH skupiny jsou obecně nejhoršími rozpouštědly pro SN₂

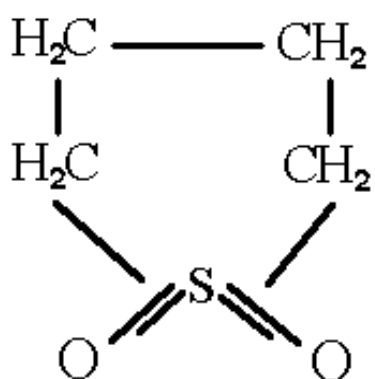
reakce; nejlepšími jsou polární aprotická rozpouštědla, která mají velký dipólový moment, ale nemají -OH a NH-skupiny. [3]

Kovové lithium velice bouřlivě reaguje s vodou, a to i ve stopových množstvích. Podobně stopová množství vody poškozují i další elektrodové materiály. Tyto vlastnosti kovového lithia proto zcela vylučují používání vody současně s lithiem a také jiných látek, v jejichž rozpouštědle jsou obsaženy skupiny -OH (např. alkoholy). [2]

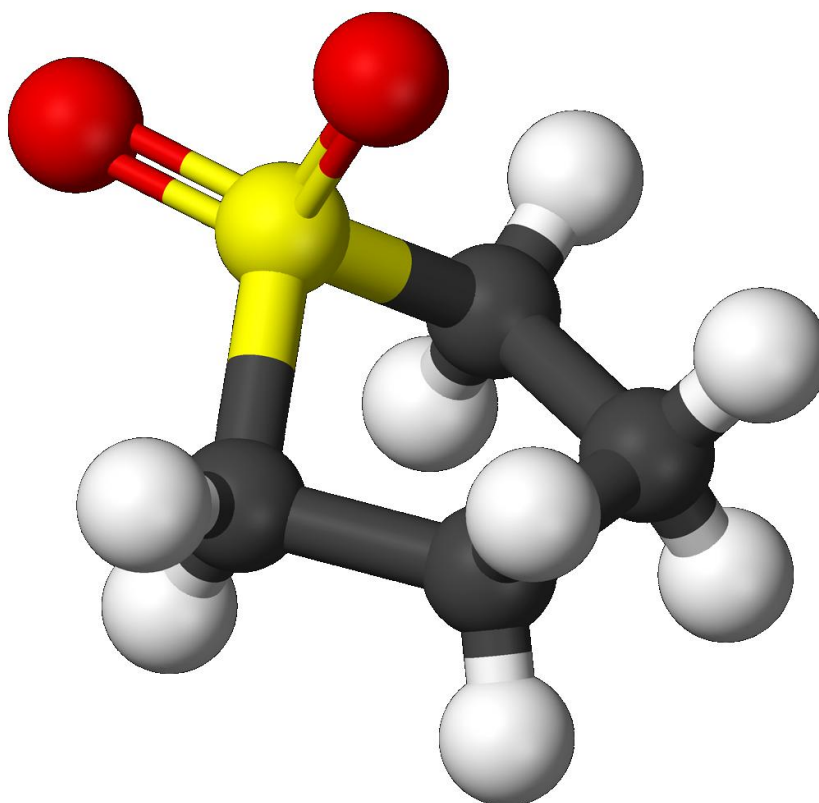
1.1 Sulfolan

Sulfolan (také tetramethylen sulfon) je čirá, bezbarvá kapalina běžně používaná v chemickém průmyslu jako extraktivní destilační rozpouštědlo nebo reakční rozpouštědlo. Sulfolan je aprotická sloučenina, která je snadno a rychle rozpustná ve vodě.

Je také klasifikován jako sulfon, skupina organických sloučenin obsahující sulfonylovou funkční skupinu. Sulfonylová skupina je atom síry spojený dvojnou vazbou ke dvěma atomům kyslíku. Dvojná vazba síra – kyslík je velmi polární, což umožňuje její vysokou rozpustnost ve vodě, zatímco kruh čtyř uhlíků poskytuje nepolární stabilitu. Tyto vlastnosti zajišťují, aby byl mísitelný vodě i uhlovodících, což vede k jeho širokému použití jako průmyslové rozpouštědlo, zejména v extrakci aromatických uhlovodíků z uhlovodíkových směsí a k čištění zemního plynu.



Obr. 1: Molekula sulfolanu 2D



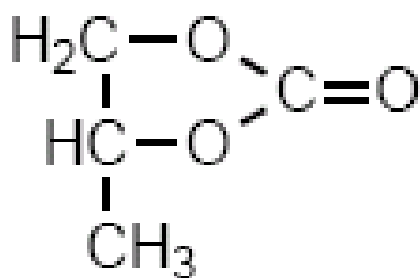
Obr. 2: Molekula sulfolanu 3D

Vlastnosti [4]

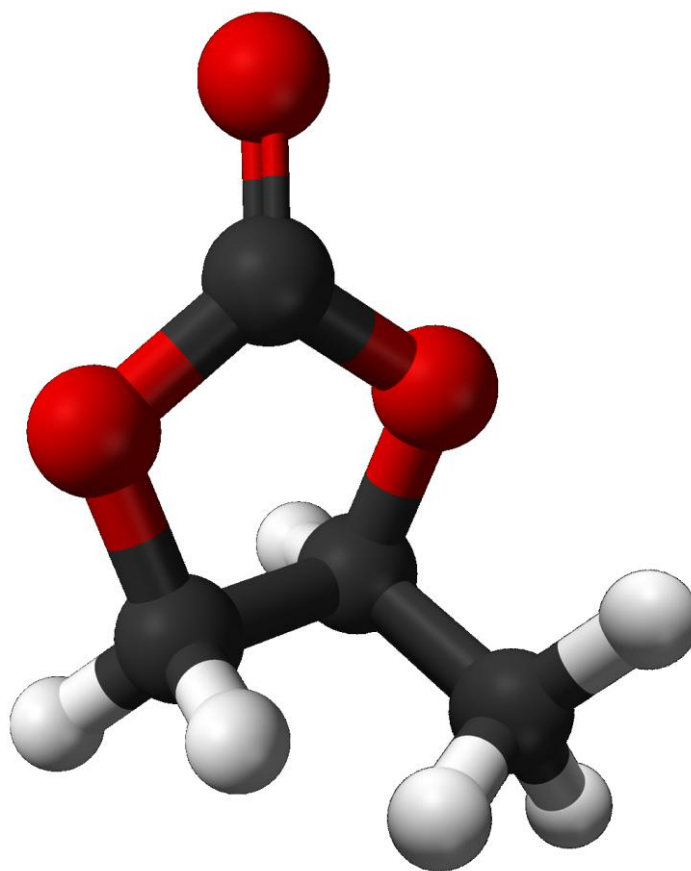
- relativní permitivita 44
- teplota tuhnutí 27,5°C
- teplota vzplanutí 165°C
- teplota varu 285°C
- teplota samovznícení 528°C
- rozpustný ve vodě

1.2 Propylenkarbonát

Propylenkarbonát (zkratka PC) je organická, velmi polární sloučenina. Jedná se o bezbarvou kapalinu bez zápachu, řadící se mezi aprotická rozpouštědla. Díky jeho vysoké dielektrické konstantě 64, je často používán jako součást elektrolytů v lithiových bateriích s vysokou permitivitou, obvykle spolu s rozpouštědlem s nízkou viskozitou (např. dimethoxyethan). V lithiových bateriích se nepoužívá tak často, jako ostatní materiály z důvodu jeho ničivého dopadu na uhlíkovou anodu. Pro zamezení tohoto dopadu se do baterie přidává lithium bis(oxalato)borate (LiBOB), který efektivně stabilizuje grafitovou anodu. [5]



Obr. 3: Molekula propylenkarbonátu 2D



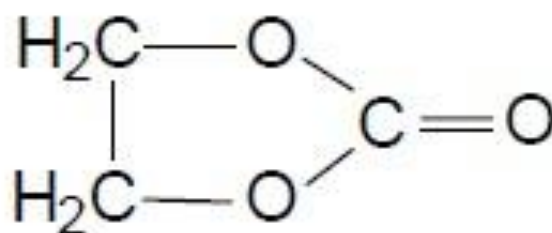
Obr. 4: Molekula propylenkarbonátu 3D

Vlastnosti [6]

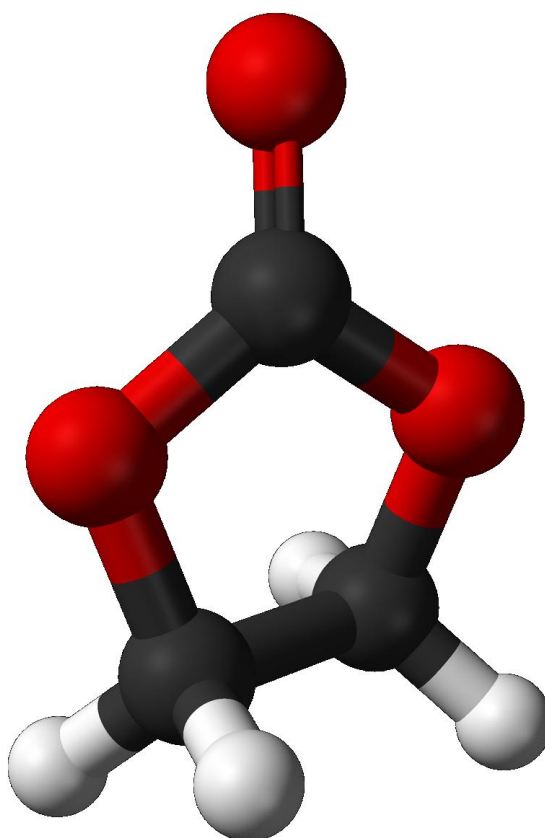
- relativní permitivita 65
- teplota tuhnutí -55°C
- teplota vzplanutí 132°C
- teplota varu 240°C
- teplota samovznícení 455°C
- rozpustný ve vodě
- rozpustný v organických rozpouštědlech

1.3 Ethylenkarbonát

Ethylenkarbonát (zkratka EC) je dalším rozpouštědlem používaným jako součást elektrolytů v lithium-iontových bateriích díky jeho vysoké permitivitě. Při pokojové teplotě se jedná o transparentní bezbarvou krystalickou látku bez zápachu s nízkým bodem tání. Mezi jeho vlastnosti patří vysoký bod tuhnutí a nízká toxicita.[7]



Obr. 5: Molekula ethylenkarbonátu 2D



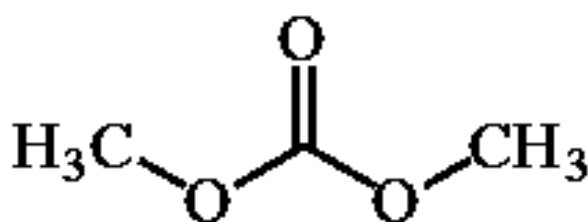
Obr. 6: Molekula ethylenkarbonátu 3D

Vlastnosti [7]

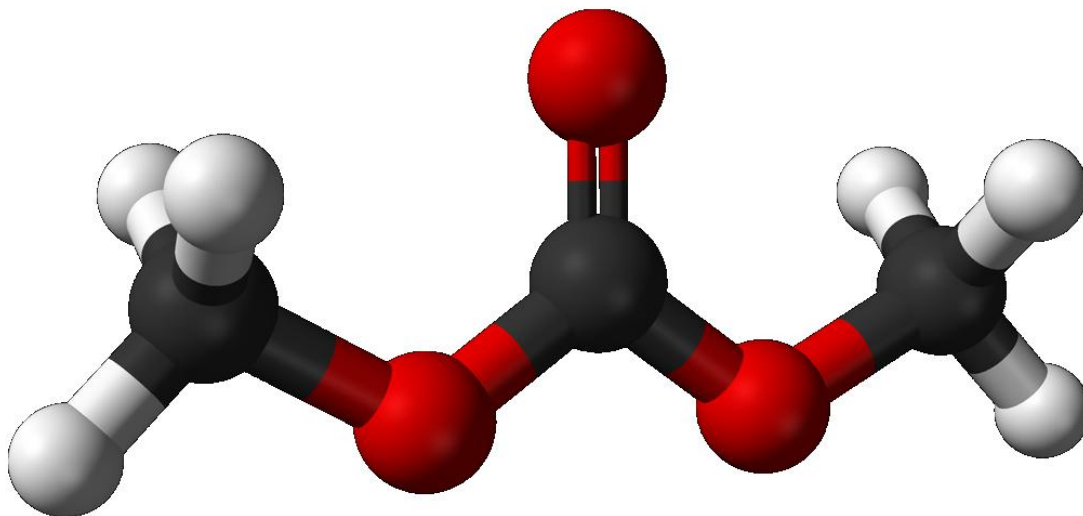
- relativní permitivita 89,78
- teplota tuhnutí 36°C
- teplota vzplanutí 152°C
- teplota varu 248°C
- teplota samovznícení 447°C
- rozpustný ve vodě

1.4 Dimethylkarbonát

Dimethylkarbonát (zkratka DMC) je při pokojové teplotě bezbarvá, čirá kapalina. Jeho velkou výhodou netoxičnost a biologická rozložitelnost, zároveň také zabraňuje tvorbě nežádoucích anorganických solí jako vedlejších produktů. Vypařuje se už při běžných teplotách čímž se řadí mezi těkavé sloučeniny. Používá se jako naftové aditivum, v lithium-iontových bateriích a díky rychlému odpařování také v barvách a lepidlech. [8,9]



Obr. 7: Molekula dimethylkarbonátu 2D



Obr. 8: Molekula dimethylkarbonátu 3D

Vlastnosti [8]

- relativní permitivita 3,17
- teplota tuhnutí 3°C
- teplota vzplanutí 17°C
- teplota varu 90°C
- teplota samovznícení 465°C

2. Měřené veličiny

2.1 Viskozita

Viskozita (neboli vazkost) je jednou ze základních charakteristik kapaliny. Je mírou jejího vnitřního tření při laminárním proudění. Laminární proudění je takové proudění kapaliny, při kterém jsou proudnice rovnoběžné a nemísí se. Částice kapaliny se pohybují vedle sebe jakoby ve vrstvách - „destičkách“ (destička = lat. lamina), které se vzájemně nepromíchávají. Odtud také laminární neboli vrstevnaté proudění. Mezi

jednotlivými vrstvami se předpokládá existence vnitřního tření a platnost vztahu Newtonova zákona viskozity. Newtonův zákon viskozity stanovuje vztah mezi napětím a rychlostí deformace jako přímou úměru, kde konstantou úměrnosti je dynamická viskozita, tzn.:

$$\tau = \eta \frac{du}{dx}$$

kde τ je tečné napětí v tekutině, u je rychlost toku, x je souřadnice ve směru kolmém na směr proudění a η je dynamická viskozita, která je pro danou teplotu konstantou. [10]

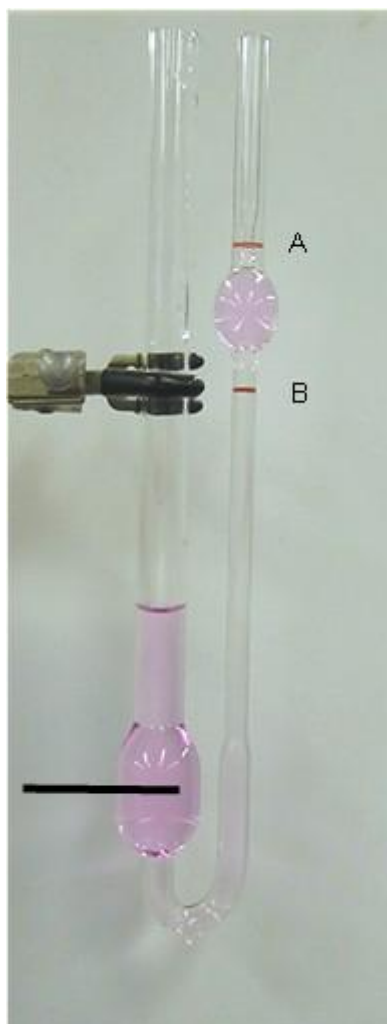
Při pohybu viskózní kapaliny v tenké trubici, se jednotlivé vrstvy tekutiny nepohybují stejnou rychlostí. Nejrychleji se pohybuje osová vrstva tekutiny, směrem ke stěně trubice se pohyb jednotlivých vrstev zpomaluje. Pro měření jsme použili Ubbelohdeho viskozimetr. Ubbelohdeho typ viskozimetru je měřicí přístroj, který používá metodu založenou na kapiláře pro měření viskozity. Doporučuje se pro měření celulóзовých polymerů s vyšší viskozitou. Výhodou tohoto nástroje je, že získané hodnoty jsou nezávislé na koncentraci. Přístroj byl vynalezen německým chemikem Leo Ubbelohdem. Jedná se o formované kusy skla do tvaru U se zásobníkem na jedné straně a měřicí baňkou s kapilárou na straně druhé. Kapalina je zavedena do zásobníku a poté nasávána přes kapiláru do měřicí baňky. Kapalina pak samovolně proteče zpět skrze měřicí baňku a čas potřebný kapalinou aby prošla oběma kalibrovanými značkami je měření viskozity. [11]

Stanovení viskozity je založeno na Poisuilleově zákoně:

$$\frac{dV}{dt} = v\pi R^2 = \frac{\pi R^4}{8\eta} \left(\frac{-\Delta P}{\Delta x} \right) = \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{|\Delta P|}{L}$$

Kde t je čas potřebný objemem V k protečení mezi kalibračními značkami.

Poměr $\frac{dv}{dt}$ závisí na R , což je poloměr kapiláry, na průměrném aplikovaném tlaku P , na jeho délce L a na dynamické viskozitě η . [10]



Obr. 9: Ubbelohdeho viskozimetr

2.2 Index lomu

Jedná se o veličinu udávající kolikrát se světlo zpomalí při průchodu látkou $v=c/n$, kde c je rychlost světla ve vakuu, n je index lomu dané látky a v je rychlost světla v této látce. Zde mluvíme o tzv. absolutním indexu lomu. Dále pak

ještě rozeznáváme relativní index lomu, který se již týká dvou různých látek. Absolutní index lomu měříme Abbého refraktometrem. Refraktometr je přístroj sloužící k měření indexu lomu látek. Měřením indexu lomu látek můžeme určovat čistotu látek a také složení kapalných směsí. Podstatou měření je zjišťování mezního úhlu lomu, jenž je dán polohou rozhraní mezi osvětlenou a temnou částí zorného pole, odečítanou na stupnici. [12]

Abbého refraktometr měří v širokém rozsahu indexu lomu (1,3 až 1,7). Konstruktorem tohoto refraktometru byl německý fyzik Ernst Karl Abbe. Má kompenzátor optické disperze, a proto lze pracovat s polychromatickým světelným zdrojem. Pro svoji všestrannou použitelnost je označován jako refraktometr univerzální. [13]



Obr. 10: Abbého refraktometr

2.3 Měrná vodivost

Měrná vodivost je fyzikální veličina, která popisuje schopnost látky vést elektrický proud. Závisí na vlastnostech iontů (koncentrace, velikost, náboj) a na teplotě. Můžeme říci, že čím více soli rozpustíme v rozpouštědle, tím větší pak bude výsledná vodivost celého roztoku.

Konduktometrie je metoda, pomocí které se tato vodivost měří. Jedná se o elektrochemickou metodu, kdy měříme odpor roztoku mezi dvěma plochými nebo válcovými elektrodami vzdálené od sebe danou vzdáleností. Z tohoto odporu určíme vodivost roztoku G , ze které pak vypočítáme měrnou vodivost γ . Následně pak můžeme určit, který z měřených roztoků měl nejvyšší hodnotu vodivosti v závislosti na poměru jednotlivých rozpouštědel. [14]

3. Lithium-iontové baterie

Lithium-iontová baterie (někdy Li-ion baterie) je skupina dobíjecích baterií, ve které lithiové ionty putují od záporné elektrody ke kladné během vybíjení a zpět při nabíjení. Narozdíl od lithiových baterií (které jsou na jedno použití), lithium-iontové články používají lithiové sloučeniny jako materiál elektrod namísto kovového lithia. Jejich velkou výhodou je také, že nemají paměťový efekt. Během vybíjení, lithiové ionty Li^+ nesou proud z negativní k pozitivní elektrodě, prostřednictvím elektrolytu. Během nabíjení, externí zdroj elektrického napětí (nabíjecí obvod) používá vyšší napětí (ale se stejnou polaritou), než které je produkováno baterií, čímž nutí proud procházet v opačném směru. Lithiové ionty pak migrují z pozitivní k negativní elektrodě, kde se usadí do porézního materiálu. [15]

Tři hlavní funkční komponenty lithium-iontových baterií jsou anoda, katoda a elektrolyt. Anoda je vyrobena z uhlíku, katoda z oxidu kovu a elektrolyt je lithiová sůl rozpuštěná v organickém rozpouštědle. Nejvíce používaným materiálem pro anodu je grafit. Katoda bývá většinou z vrstveného oxidu.

Elektrolyt je obvykle směs organických uhličitánů jako ethylen-carbonát obsahující ionty lithia. Tyto elektrolyty většinou používají aniontové soli jako např. lithium-hexafluorofosfát (LiPF_6). Čisté lithium je velmi reaktivní. Reaguje prudce

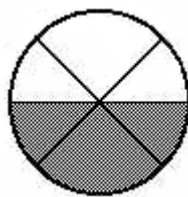
s vodou za vzniku hydroxidu lithného a uvolňuje se plynný vodík. Zpravidla se používá nevodnatý elektrolyt a uzavřená nádoba brání vniku vody dovnitř baterie. Použití těchto baterií je velice rozšířenou např. v mobilních telefonech nebo notebookech, kde je potřeba relativně vysoká hustota energie v baterii. [16]

Jednou z dalších možností pro zvýšení bezpečnosti baterií je použití dimethyl-trifluoracetamidu, který má velice slibné výsledky pro použití jako součást elektrolytu, díky jeho nízkému bodu tání a vysokému bodu vzplanutí. [17]

4. Praktická část

4.1 Měření indexu lomu

Měření jsme uskutečnili použitím Abbého refraktometru. Probíhalo vložení vzorku (0,5ml) mezi dva hranoly, kterými při zavření procházelo světlo. Zrcátkem umístěným pod těmito hranoly jsme určovali intenzitu procházejícího světla. Pomocí kolečka na zaostření rozhraní světla a tmy jsme v okuláru našli správnou polohu, jak je uvedeno na obr. 12. Dalším krokem už bylo jen odečtení hodnoty indexu lomu měřeného vzorku v druhém okuláru.



Obr. 11: Správná poloha zaostření rozhraní světla a tmy

4.2 Měření viskozity

Ubbelohdeho viskozimetr jsme před použitím dobře vysušili a umístili do svislé polohy. Dále jsme nalili asi 10ml měřeného vzorku do trubice s rýskami „A“ a „B“

jak je vidět na obr. 10. Vzorek se pak samovolně přeléval přes tenkou kapiláru do druhé trubice se zásobníkem, až do vyrovnání hladin v obou trubicích. Celé měření poté spočívalo ve stopování času, kdy jsme měřili, jak dlouho trvá kapalině protéct od rýsky „A“ k „B“. Pro určení výsledné viskozity se tento údaj vynásobil tzv. konstantou viskozimetru; v našem případě $A = 0,01036 \text{ mm}^2\text{s}^{-2}$.

4.3 Měření bodu vzplanutí

Bod vzplanutí jsme měřili na přístroji Elcometer 6910 Setaflash Series 3. Spustili jsme režim nastavení teploty a kolečkem nastavili požadovanou hodnotu. Při ponechání kolečka v klidu po dobu cca. 5s se požadovaná hodnota uložila a přístroj začal zahřívat kelímek na tuto hodnotu. Při dosažení požadované hodnoty zazněl akustický signál a my umístili do kelímku 2ml vzorku. Poté jsme spustili časovač na jednu minutu pro ustálení teploty vzorku. Po uplynutí této doby jsme zapálili plamínek a upravili jeho velikost podle vyznačeného kruhu u kelímku. Tímto plamínkem jsme pohybovali nad vzorkem mezi krajními polohami a vizuálně kontrolovali, zda nedošlo ke vzplanutí. Pokud nedošlo, měření bylo opakováno pro jinou teplotu. Pokud došlo ke vzplanutí, zapsali jsme si teplotu.



Obr. 12: Přístroj pro měření bodu vzplanutí Elcometer 6910 Setaflash Series 3

4.4 Měření vodivosti

Vodivost jsme měřili vodivostní elektrodou Theta 90 KC 503. Tuto elektrodu jsme ponořili do nádoby se vzorkem a měření jsme uskutečnili za pomoci impedanční spektroskopie na přístroji BioLogic. Bylo zapotřebí zkalibrovat elektrodu pomocí roztoku KCl o koncentraci 0,5M v destilované vodě. Tím, že se vodivost mění s teplotou, dali jsme si pozor na minimální změnu teploty. V programu EC-Lab jsme pak vybrali Z Fit analýzu a zvolili náhradní obvod R1+Q1 pro naměřené hodnoty. Pro analýzu byla vybrána ta část grafu, která byla nejlineárnější. Pro výpočet vodivosti jsme použili hodnotu R1 z analýzy Z Fit, kterou jsme dosadili do vzorce $\gamma = \frac{\Theta}{R}$, kde γ je měrná vodivost v Sm^{-1} , Θ je konstanta vodivostní nádoby v m^{-1} a R je odpor elektrolytu v Ω . Konstanta vodivostní nádoby byla vypočtena z hodnot kalibračního vzorku KCl, který měl odpor 17,27 Ω a jeho měrná vodivost je 58,67 Sm^{-1} .

4.5 Výsledky měření

Všechny vzorky byly připraveny na celkový objem 10ml s přidanou solí LiClO_4 s koncentrací 0,5mol.

Měření indexu lomu:

Tab. 2: index lomu roztoku sulfolan + propylenkarbonát + 0,5M LiClO_4

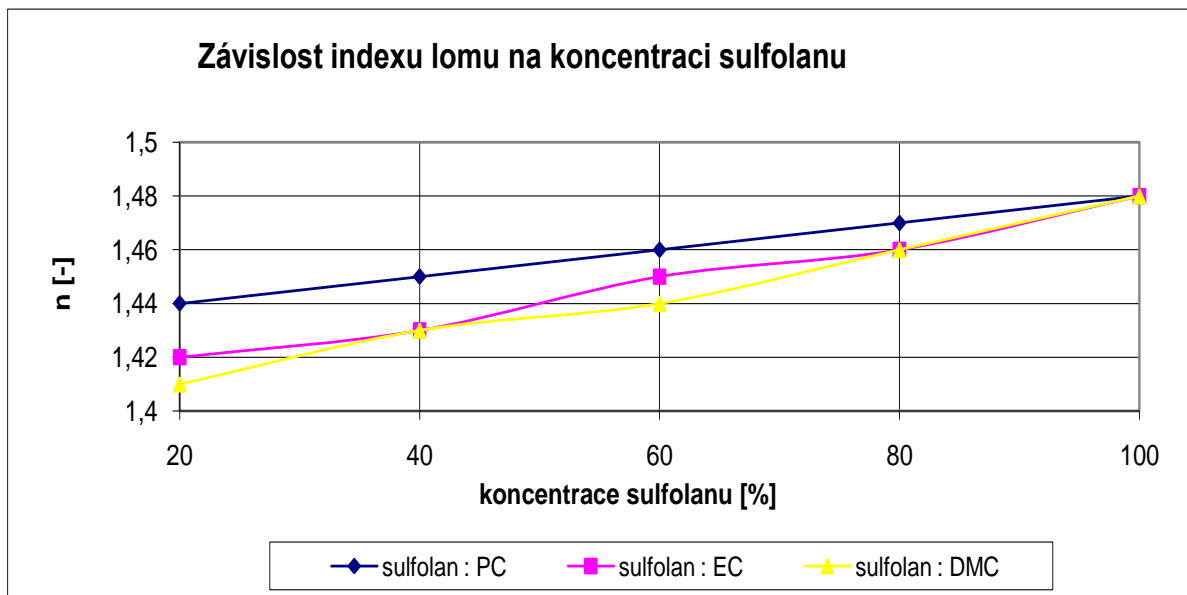
poměr sulfolan : PC [%]	n [-]
20:80	1,44
40:60	1,45
60:40	1,46
80:20	1,47
100:0	1,48

Tab. 3: index lomu roztoku sulfolan + ethylenkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : EC [%]	n [-]
20:80	1,42
40:60	1,43
60:40	1,45
80:20	1,46
100:0	1,48

Tab. 4: index lomu roztoku sulfolan + dimethylkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : DMC [%]	n [-]
20:80	1,41
40:60	1,43
60:40	1,44
80:20	1,46
100:0	1,48



Obr. 13: Graf závislosti indexu lomu jednotlivých roztoků

Měření viskozity:

Tab. 5: viskozita roztoku sulfolan + propylenkarbonát + 0,5M LiClO₄

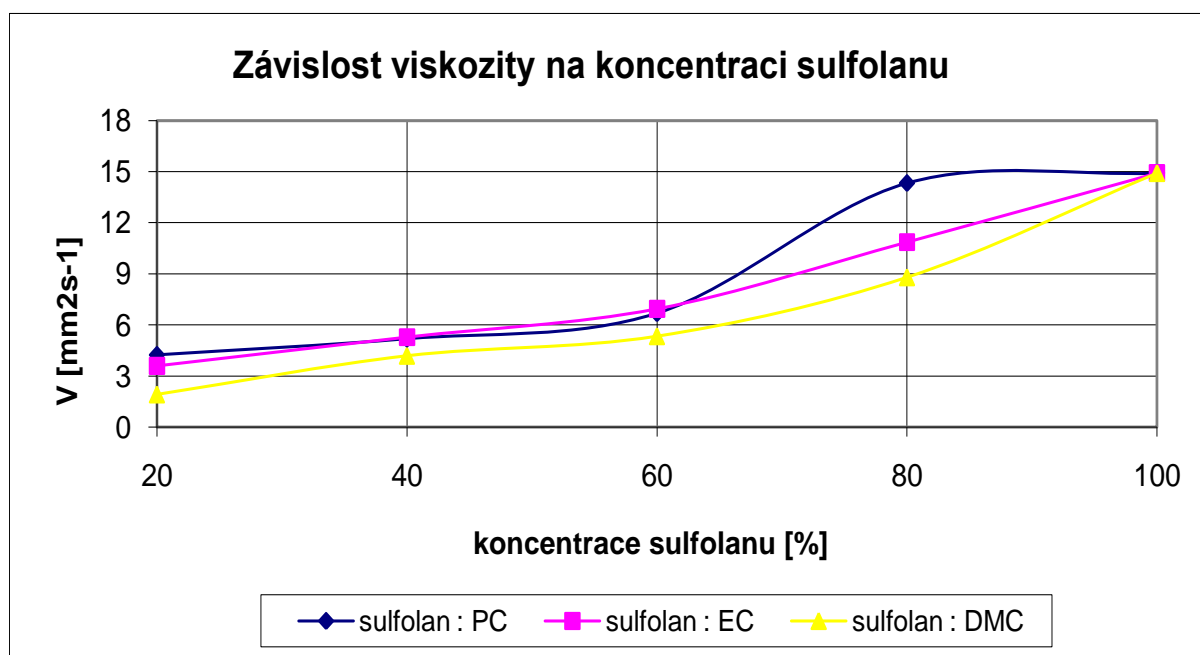
poměr sulfolan : PC [%]	ν [mm ² s ⁻¹]
20:80	4,23
40:60	5,18
60:40	6,68
80:20	14,33
100:0	14,92

Tab. 6: viskozita roztoku sulfolan + ethylenkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : EC [%]	ν [mm ² s ⁻¹]
20:80	3,59
40:60	5,28
60:40	6,94
80:20	10,86
100:0	14,92

Tab. 7: viskozita roztoku sulfolan + dimethylkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : DMC [%]	ν [mm ² s ⁻¹]
20:80	1,92
40:60	4,19
60:40	5,34
80:20	8,8
100:0	14,92



Obr. 14: Graf závislosti viskozity jednotlivých roztoků

Měření bodu vzplanutí:

Tab. 8: bod vzplanutí roztoku sulfolan + propylenkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : PC [%]	T _{vz} [°C]
20:80	138
40:60	144
60:40	149
80:20	158
100:0	172

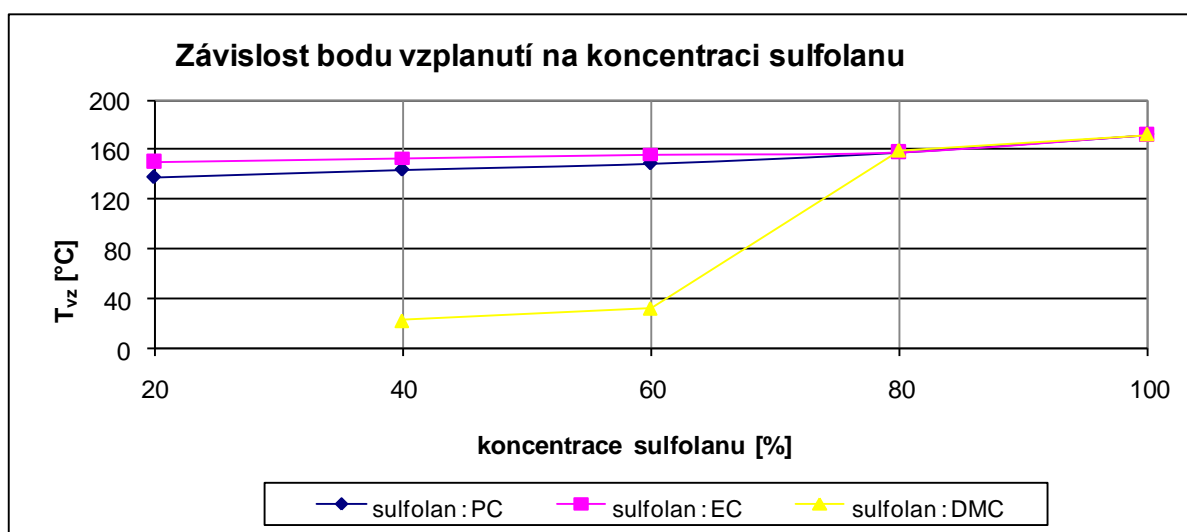
Tab. 9: bod vzplanutí roztoku sulfolan + ethylenkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : EC [%]	T _{vz} [°C]
20:80	150
40:60	153
60:40	156
80:20	158
100:0	172

Tab. 10: bod vzplanutí roztoku sulfolan + dimethylkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : DMC [%]	T _{vz} [°C]
20:80	X
40:60	22
60:40	32
80:20	159
100:0	172

x – nezměřeno, nižší než pokojová teplota



Obr. 15: Graf závislosti bodu vzplanutí jednotlivých roztoků

Měření měrné vodivosti

Tab. 11: měrná vodivost roztoku sulfolan + propylenkarbonát + 0,5M LiClO₄

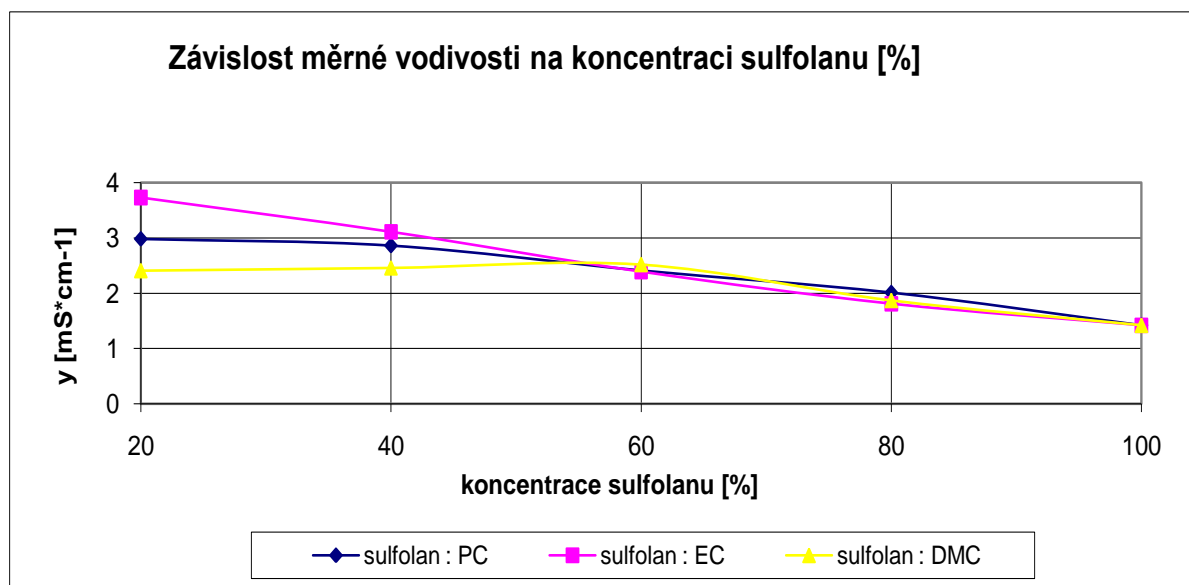
poměr sulfolan : PC [%]	γ [mS*cm ⁻¹]
20:80	2,98
40:60	2,86
60:40	2,41
80:20	2,01
100:0	1,42

Tab. 12: měrná vodivost roztoku sulfolan + ethylenkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : EC [%]	γ [mS*cm ⁻¹]
20:80	3,73
40:60	3,11
60:40	2,39
80:20	1,81
100:0	1,42

Tab. 13: měrná vodivost roztoku sulfolan + dimethylkarbonát + 0,5M LiClO₄

poměr sulfolan : DMC [%]	γ [mS*cm ⁻¹]
20:80	2,41
40:60	2,46
60:40	2,52
80:20	1,87
100:0	1,42



Obr. 16: Graf závislosti měrné vodivosti jednotlivých roztoků

Závěr

Zadáním práce bylo vybrat vhodné systémy s ohledem na zvýšenou bezpečnost pro použití v lithium-iontových akumulátorech a vybrat nejvhodnější složení elektrolytu pro použití v těchto akumulátorech. Jako hlavní složka zvyšující bezpečnost byl vybrán sulfolan pro jeho vysoký bod vzplanutí. K tomuto rozpouštědlu bylo pak dále přidáváno další rozpouštědlo v různých poměrech pro stanovení jeho vlivu na měřené vlastnosti. Vybranými rozpouštědly byly propylenkarbonát (pro jeho nízký bod tuhnutí vysokou relativní permitivitu – vyšší než sulfolan), ethylenkarbonát (opět díky vysoké relativní permitivitě) a dimethylkarbonát (pro jeho nízkou viskozitu). U jednotlivých vzorků byl měřen index lomu, viskozita, bod vzplanutí a měrná vodivost.

Index lomu byl měřen především pro zjištění, zda se podle tohoto údaje dá zjistit nějaká vlastnost, ovšem z naměřených výsledků je vidět, že jednotlivé změny hodnoty v závislosti na poměru roztoků nebo na složení roztoku jsou minimální a pohybují se kolem hodnoty 1,44.

Viskozita má nepřímou úměrnost k vodivosti a její hodnota se s rostoucí koncentrací sulfolanu zvyšovala viz. obr. 15. Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při kombinaci sulfolan + propylenkarbonát při 80% koncentraci sulfolanu a sice $14,33\text{mm}^2\text{s}^{-1}$.

Bod vzplanutí u všech měření vzrůstal a nejvyšších hodnot bylo dosaženo u kombinace sulfolan + ethylenkarbonát viz. obr. 16. U kombinace sulfolan + dimethylkarbonát je vidět skoková změna v průběhu, kdy použitelný poměr v roztoku byl až při 80% sulfolanu.

Měrná vodivost měla nejvyšší naměřenou hodnotu u kombinace sulfolan 20% a ethylenkarbonát 80% a to $3,73\text{mm}^2\text{s}^{-1}$. U všech měření průběh klesal, ale u kombinace sulfolan + dimethylkarbonát docházelo nejprve k růstu až do poměru 1:1 a až pak k poklesu viz. obr. 17.

Je vidět, že vysoký obsah sulfolanu je sice vhodný pro zvýšení bezpečnosti, na druhou stranu ovšem snižuje vodivost celého roztoku. Z tohoto důvodu je třeba vybírat vhodné složení podle všech parametrů. Ze všech měření se jako nejvhodnější kombinace použitelná jako elektrolyt jeví kombinace sulfolan 20% + ethylenkarbonát 80%, z důvodu vysoké hodnoty bodu vzplanutí 150°C a nejvyšší naměřené měrné vodivosti $3,73\text{mm}^2\text{s}^{-1}$. Dalším postupem bude třeba změřit větší množství poměrů jednotlivých rozpouštědel i s jinou koncentrací přidávané soli.

Seznam použitých zdrojů

- [1] Klikorka J., Hájek B., Votinský J., *Obecná a anorganická chemie*, 2. vydání, Praha 1989
- [2] SEDLAŘÍKOVÁ M., *Polymerní gelové elektrolyty a jejich využití v elektrotechnice*, Habilitační práce, Brno: 2003
- [3] Petr Dvořák, *Superkondenzátory (Elektrochemické kondenzátory)*. Ústav Elektrotechnologie, FEKT VUT, Brno: 2010 [cit. 2011-01-28]. Dostupné z WWW: <<http://energie.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/6710-superkondenzatory>>
- [4] Sulfolane, Chemicalland21, [cit. 2011-01-28]. Dostupné z WWW: <<http://www.chemicalland21.com/industrialchem/solalc/SULFOLANE.htm>>
- [5] Kang Xu, *Lithium Bis(oxalato)borate Stabilizes Graphite Anode in Propylene Carbonate*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, Volume 5, Issue 11, pp. A259-A262 (2002), [cit. 2011-02-12]. Dostupné z WWW: <<http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=ESLEF60000500001100A259000001&idtype=cvips&gifs=yes&ref=no>>
- [6] Propylene Carbonate, *SIGMA-ALDRICH*, [cit. 2011-03-11]. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=W502804|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>
- [7] Ethylene Carbonate, *HUNTSMAN*, [cit. 2011-04-28]. Dostupné z WWW: <http://www.huntsman.com/performance_products/Media/JEFFSOL®_ETHYLENE_CARBOATE.pdf>
- [8] Dimethyl Carbonate, *SPECIAL MATERIAL COMPANY*, [cit. 2011-04-28]. Dostupné z WWW: <http://www.dimethylcarbonate.com/dimethyl_carbonate_msds.html>
- [9] Uses of Dimethyl Carbonate, *EHOW*, [cit. 2011-05-10]. Dostupné z WWW: <http://www.ehow.com/info_8365847_uses-dimethyl-carbonate.html>
- [10] Viscosity, *PHYSICS.INFO*, [cit. 2011-05-12]. Dostupné z WWW: <<http://physics.info/viscosity/>>
- [11] Intrinsic Viscosity, *Louisiana State University*, [cit. 2011-04-25]. Dostupné z WWW: <<http://macro.lsu.edu/HowTo/IntrinsicVisc.doc>>

- [12] Refractive index of materials, *Environmental Earth Science Archive*, [cit. 2011-03-26]. Dostupné z WWW:
<<http://www.newton.dep.anl.gov/askasci/env99/env234.htm>>
- [13] Abbé's refractometer, *Advancing the chemici Sciences*, [cit. 2011-02-15]. Dostupné z WWW:
<<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2008/November/AbbesRefractometer.asp>>
- [14] Electrical Conductivity, *Lakeaccess.org*, [cit. 2011-04-19]. Dostupné z WWW: <<http://www.lakeaccess.org/russ/conductivity.htm>>
- [15] li-Ion Battery Pack, *Electronic Lab*, [cit. 2011-05-15]. Dostupné z WWW:
<http://www.electronics-lab.com/articles/Li_Ion_reconstruct/index.html>
- [16] The High-power Lithium-ion, *Battery University*, [cit. 2010-12-15]. Dostupné z WWW: <http://batteryuniversity.com/learn/article/the_high_power_lithium_ion>
- [17] Moller KC, *Fluorinated organic solvents in electrolytes for lithium ion cells*, *Journal of Power Sources*, Volumes 97-98, July 2001, Pages 595-597, Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries, [cit. 2011-05-20]. Dostupné z WWW:
<http://apps.isiknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=18&SID=R275fIH4NdE3H6FdmC4&page=1&doc=7>

Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratka	Význam
LiClO ₄	- Lithium Perchlorate Trihydrate
Et ₄ NPF ₆	- Tetraethylammonium Hexafluorofosfát
Bu ₄ NPF ₆	- Tetrabutylammonium Hexafluorofosfát
OH	- Hydroxyl
NH	- Amoniak
LiBOB	- Lithium Bis(Oxalato)Borate
H ₂ S	- Sulfan
CO ₂	- Oxid Uhličitý
COS	- Karbonylsulfid
LiPF ₆	- Lithium Hexafluorofosfát
PC	- Propylenkarbonát
EC	- Ethylenkarbonát
DMC	- Dimethylkarbonát
KCL	- Chlorid Draselný
ν	- Kinematická viskozita